

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 771 419

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

97 14891

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 10 L 1/06, C 10 G 45/58

4220/PC

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.11.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.05.99 Bulletin 99/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

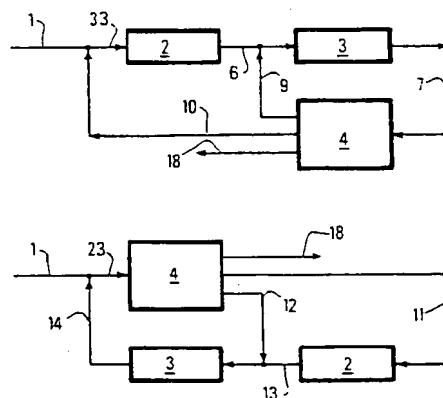
⑦2 Inventeur(s) : RAGIL KARINE, JULLIAN SOPHIE,  
DURAND JEAN PIERRE, HOTIER GERARD et  
CLAUDE OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 ESSENCES A HAUT INDICE D'OCTANE ET LEUR PRODUCTION PAR UN PROCEDE ASSOCIANT HYDRO-  
ISOMERISATION ET SEPARATION.

⑤7 Pool essence à haut indice d'octane comportant au moins 2% de paraffines dibranchées à 7 atomes de carbone et procédé de production de ce pool essence par hydro-isomérisation d'une charge constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8, comprenant au moins une section d'hydro-isomérisation et au moins une section séparation, dans lequel la section d'hydro-isomérisation comprend au moins un réacteur. La section séparation comprend au moins une unité et produit au moins deux flux, un premier flux riche en paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques qui est envoyé au pool essence, éventuellement dans une première version du procédé un second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation, ou éventuellement dans une deuxième version du procédé un second flux riche en paraffines linéaires qui est recyclé à l'entrée d'une première section d'hydro-isomérisation et un troisième flux riche en paraffines monobranchées qui est recyclé à l'entrée d'une deuxième section d'hydro-isomérisation.



FR 2 771 419 - A1



L'invention concerne un pool essence à haut indice d'octane comportant au moins 2% poids, de préférence au moins 3% poids, de manière plus préférée au moins 4,5% poids, de paraffines dibranchées en C7, c'est-à-dire de paraffines dibranchées à 7 atomes de carbone. Un tel pool essence peut, par exemple et préférentiellement, être obtenu en

5 incorporant dans ledit pool une base essence issue de l'hydro-isomérisation d'une charge constituée d'une coupe C5-C8 ou de toute coupe comprise entre C5 et C8, c'est-à-dire d'une coupe comprenant des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 5 et 8, telles que les coupes C5-C8, C6-C8, C7-C8, C7, C8 etc....

Un autre objet de l'invention concerne les procédés permettant d'obtenir une telle base

10 essence et donc un tel pool. Cette invention entraîne une amélioration des schémas de raffinage classique puisqu'elle propose la valorisation des coupes légères comprises entre C5 et C8 comportant des hydrocarbures paraffiniques, naphéniques, aromatiques et oléfiniques, par hydro-isomérisation et recyclage des paraffines de faible indice d'octane, c'est à dire des paraffines linéaires et monobranchées. L'hydro-isomérisation

15 des coupes légères comprises entre C5 et C8 peut être effectuée en phase gazeuse, liquide ou mixte liquide-gaz dans un ou plusieurs réacteurs où le catalyseur est mis en oeuvre en lit fixe. Le recyclage des paraffines normales et monobranchées peut être effectué en phase liquide ou gazeuse au moyen d'un procédé de séparation par adsorption ou par perméation mettant en oeuvre un ou plusieurs adsorbants,

20 respectivement une ou plusieurs perméation.

Dans une des versions du procédé, le procédé comprend au moins une section d'hydro-isomérisation et au moins une section de séparation. La section d'hydro-isomérisation comprend au moins un réacteur. La section séparation (composée d'une ou de plusieurs unités) produit deux flux, un premier flux riche en paraffines di et tribranchées,

25 éventuellement en naphènes et aromatiques qui constitue base essence à haut indice d'octane et qui est envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation. Cette version du procédé, optimisée pour des charges contenant plus de 12% molaire, de préférence plus de 15% molaire de C7+ (c'est-à-dire d'hydrocarbures comprenant au

30 moins 7 atomes de carbone), utilise dans le cas d'une séparation par adsorption un éluant adsorbable pour régénérer complètement ou au moins partiellement l'adsorbant.

Dans une deuxième version du procédé, le procédé comprend au moins deux sections d'hydro-isomérisation et au moins une section de séparation. La section séparation (composée d'une ou de plusieurs unités) produit trois flux, un premier flux riche en

35 paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques qui constitue une base essence à haut indice d'octane et qui est envoyé au pool essence, un second

flux riche en paraffines linéaires qui est recyclé à l'entrée de la première section d'hydro-isomérisation et un troisième flux riche en paraffines monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la deuxième section. Deux types de mise en oeuvre de cette version du procédé sont préférés : dans la première la totalité de l'effluent de la première section d'hydro-isomérisation traverse la deuxième section, dans la seconde les effluents des sections d'hydro-isomérisation sont envoyés vers le ou les sections de séparation.

La mise en oeuvre de ce procédé permet :

- de réduire la teneur en aromatiques totaux dans un pool essence conventionnel de 3 à 12% poids, selon la composition de ce pool en particulier selon la fraction d'essence de réformage et d'essence d'hydro-isomérisation introduites,
- de réduire la teneur en benzène dans le pool essence de façon significative,
- de réduire la sévérité de l'opération des unités de réformage catalytique associées.

#### 15 ART ANTERIEUR

La prise en compte de contraintes environnementales accrues entraîne la suppression des composés du plomb dans les essences, effective aux Etats-Unis et au Japon et en voie de généralisation en Europe. Dans un premier temps, les composés aromatiques, constituants principaux des essences de réformage, les isoparaffines produites par alkylation aliphatique ou isomérisation d'essences légères ont compensé la perte d'octane résultant de la suppression du plomb dans les essences. Par la suite, des composés oxygénés tels le Méthyl Tertiobutyl Ether (MTBE) ou l'Ethyl Tertiobutyl Ether (ETBE) ont été introduits dans les essences. Plus récemment, la toxicité reconnue de composés tels les aromatiques, en particulier le benzène, les oléfines et les composés soufrés, ainsi que la volonté de diminuer la pression de vapeur des essences, ont entraîné aux Etats-Unis la production d'essences reformulées. Par exemple, les teneurs maximales en oléfines, composés aromatiques et en benzène dans les essences distribuées en Californie en 1996 sont respectivement de 6 % vol., 25 % vol. et 1% vol. En Europe, les spécifications sont moins sévères, néanmoins la tendance prévisible est une réduction semblable des teneurs maximales en benzène, en composés aromatiques et en oléfines dans les essences produites et commercialisées.

Les pools essences comprennent plusieurs composants. Les composants majoritaires sont l'essence de reformage, qui comprend habituellement entre 60 et 80 % vol. de composés aromatiques, et les essences de FCC qui contiennent typiquement 35% vol. d'aromatiques mais apportent la majorité des composés oléfiniques et soufrés présents

- dans les pools essences. Les autres composants peuvent être les alkylats, sans composés aromatiques ni oléfiniques, les essences légères isomérisées ou non isomérisées, qui ne contiennent pas de composés insaturés, les composés oxygénés tels le MTBE, et des butanes. Dans la mesure où les teneurs en aromatiques ne sont pas réduites en dessous de 35 - 40% vol., la contribution des réformats dans les pools essences restera importante, typiquement 40% vol. A l'inverse, une sévérisation accrue de la teneur maximale admissible en composés aromatiques à 20 - 25% vol. entraînera une diminution de l'utilisation du reformage, et par voie de conséquence la nécessité de valoriser les coupes C7-C10 de distillation directe par d'autres voies que le reformage.
- 10 Dans cette optique, la production d'isomères multibranchés à partir des heptanes et octanes faiblement branchés contenus dans les naphthas, au lieu de la production de toluène et de xylènes à partir de ces mêmes composés, apparaît comme une voie extrêmement prometteuse. Ceci justifie la recherche de systèmes catalytiques performants en isomérisation des heptanes (également appelée hydro-isomérisation lorsqu'elle est effectuée en présence d'hydrogène), des octanes et plus généralement des coupes C5-C8 et des coupes intermédiaires ainsi que la recherche de procédés permettant de recycler sélectivement à l'isomérisation (hydro-isomérisation) les composés de faible indices d'octane que sont les paraffines linéaires et monobranchées. Concernant les systèmes catalytiques, un compromis est à trouver entre l'isomérisation proprement dite et le craquage acide ou l'hydrogénolyse, qui produisent des hydrocarbures légers C1-C4 et font chuter les rendements globaux. Ainsi, plus la paraffine est branchée plus elle s'isomériser facilement mais aussi plus grande est sa propension au craquage. Ceci justifie la recherche de catalyseurs plus sélectifs, ainsi que des procédés agencés de façon à alimenter des sections d'hydro-isomérisation différentes avec des flux riches en paraffines linéaires ou en paraffines monobranchées.
- 15 Les systèmes catalytiques décrits dans la littérature font intervenir des catalyseurs bifonctionnels, tels Pt/zeolithe b (Martens et al., J. Catal., 1995, 159, 323), Pt/SAPO-5 ou Pt/SAPO -11 (Campelo et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1995, 91, 1551), des catalyseurs monofonctionnels oxycarbures massiques ou supportés sur SiC (Ledoux et al., Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33, 1957), des systèmes monofonctionnels acides tels les alumines chlorées (Travers et al., Rev. Inst. Fr. Petr., 1991, 46, 89), les zircons sulfatés (Iglesia et al., J. Catal., 1993, 144, 238) ou certains hétéropolyacides (Vedrine et al., Catal. Lett., 1995, 34, 223).
- 20
- 25
- 30
- 35 Les techniques de séparation par adsorption et par perméation sont particulièrement adaptées à la séparation des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées.

Les procédés de séparation par adsorption conventionnels peuvent résulter de mises en oeuvre de type PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Temperature Swing Adsorption), chromatographique (chromatographie d'élution ou contre courant simulé par exemple). Ils peuvent aussi résulter d'une combinaison de ces mises en oeuvre. Ces  
5 procédés ont tous en commun de mettre en contact un mélange liquide ou gazeux avec un lit fixe d'adsorbant afin d'éliminer certains constituants du mélange qui peuvent être adsorbés. La désorption peut être réalisée par différents moyens. Ainsi, la caractéristique commune de la famille des PSA est d'effectuer la régénération du lit par dépressurisation et dans certains cas par balayage à basse pression. Les procédés de  
10 type PSA sont décrits dans le brevet US 3 430 418 de Wagner ou dans l'ouvrage plus général de Yang (« gas separation by adsorption processes », Butterworth Publishers, US, 1987). En général, les procédés de type PSA sont opérés de façon séquentielle et en utilisant alternativement tous les lits d'adsorption. Ces PSA ont remporté de nombreux succès dans le domaine du gaz naturel, de la séparation des composés de l'air, de la production de solvant et dans différents secteurs du raffinage.

15 Les procédés TSA qui utilisent la température comme force motrice de désorption sont les premiers à avoir été développés en adsorption. Le chauffage du lit à régénérer est assuré par une circulation de gaz préchauffé, en boucle ouverte ou fermée, en sens inverse de celui de l'étape d'adsorption. De nombreuses variantes de schémas (« gas  
20 separation by adsorption processes », Butterworth Publishers, US, 1987) sont utilisées en fonction des contraintes locales et de la nature du gaz employé. Cette technique de mise en oeuvre est généralement utilisée dans les procédés de purification (séchage, désulfuration de gaz et liquides, purification du gaz naturel ; US 4 770 676).

La chromatographie, en phase gazeuse ou en phase liquide est une technique de  
25 séparation très efficace grâce à la mise en oeuvre d'un très grand nombre d'étages théoriques (BE 891 522, Seko M., Miyake J., Inada K. ; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1979, 18, 263). Elle permet ainsi de tirer partie de sélectivités d'adsorption relativement faibles et de réaliser des séparations difficiles. Ces procédés sont fortement  
30 concurrencés par les procédés continus à lit mobile simulé ou contre courant simulé. Ces derniers ont connus un très fort développement dans le domaine pétrolier (US 3 636 121 et US 3 997 620). La régénération de l'adsorbant fait appel à la technique de déplacement par un désorbant qui peut éventuellement pouvoir être séparé par distillation de l'extrait et du raffinat.

L'utilisation de ces procédés d'adsorption dans le domaine de la production des  
35 essences est bien connue et de nombreux brevets y font référence aussi bien s'appuyant sur des sélectivités géométriques (US 5 233 120, BE 891 522, FR 2 688 213)

que diffusionnelles (US 5 055 633 et US 5 055 634). Ces procédés s'appliquent cependant toujours à la fraction légère C5-C6 dans le but d'en améliorer l'indice d'octane. Les brevets US 5 055 633 et US 5 055 634 concernent en particulier des procédés permettant de séparer et de produire de l'isopentane avec un flux riche en paraffine dibranchées à partir d'une coupe légère C5-C6 contenant au moins 10% d'isopentane. Les coupes centrées sur les C5-C6 peuvent parfois contenir de faibles quantités de paraffines comportant sept atomes de carbone ou plus. Toutefois, les procédés revendiqués dans ces brevets s'appliquent pour des teneurs en ces composés C7+ inférieures à 10% molaire.

10

Les techniques de séparation par perméation présentent l'avantage par rapport aux séparations par adsorption d'être continues et par conséquent d'être relativement simple de mise en oeuvre. De plus elles sont reconnues pour leur modularité et leur compacité. Elles ont trouvé depuis une dizaine d'années leur place aux côtés des techniques d'adsorption en séparation de gaz, par exemple pour récupérer l'hydrogène des gaz de raffinerie, décarbonater le gaz naturel, produire de l'azote d'inertage (« Handbook of Industrial Membranes », Elsevier Science Publishers, UK, 1995). Leur utilisation pour séparer des hydrocarbures isomères est rendue possible grâce aux progrès récents des techniques de synthèse de matériaux et plus particulièrement dans le domaine de la synthèse de matériaux inorganiques où il est actuellement possible de faire croître des cristaux de zéolithe sous forme de couche mince continue supportée ou auto supportée. Le brevet WO 96/01687 décrit une méthode de synthèse de membrane zéolithe supportée et ses applications notamment en vue de la séparation d'un mélange de normal et iso pentane. Une autre méthode de synthèse de membrane zéolithe supportée adaptée en particulier à la séparation des alcanes linéaires d'un mélange d'hydrocarbures plus branchés est décrite dans le brevet WO 93/19840.

25

Des mesures de perméabilité d'hydrocarbures linéaires et branchés ont été reportées dans la littérature sur des films de zéolithe auto supportés ou déposés sur des supports de différentes natures.

30

Par exemple Tsikoyiannis, J.G. et Haag, W.O. dans Zeolithe 1992, 12, 126-30, observent sur un film auto supporté de ZSM-5, un rapport de perméabilité de 17,2 pour le normal C6 (nC6) par rapport à l'isoC6 (iC6).

35

Des mesures de perméabilités en gaz purs sur une membrane composée de cristaux de silicalite sur un support en acier poreux montrent que le flux de nC4 est supérieur à celui de l'iC4 (Geus, E.R.; Van Bekkum, H.; Bakker, W.J.W.; Moulijn, J.A. Microporous Mater. 1993, 1, 131-47). Pour ces mêmes gaz le rapport des perméabilités (nC4/iC4) est de

18 à 30°C et de 31 à 185°C avec une membrane constituée de Zeolithe ZSM-5 sur support poreux en alumine. En ce qui concerne la séparation nC6/2,2 dimethylbutane, une sélectivité de 122 a pu être mesurée avec des membrane silicalite sur support en verre poreux (Meriaudeau P.; Thangaraj A.; Naccache C. ; Microporous Mater. 1995, 4, 213-19).

### RESUME DE L'INVENTION :

L'invention concerne un pool essence à haut indice d'octane dans lequel la teneur totale en paraffines dibranchées en C7 est d'au moins 2% poids, de préférence au moins 3% poids, de manière plus préférée au moins 4,5% poids. De telles paraffines dibranchées en C7 sont par exemple représentées par les 2,2 ; 2,3 ; 2,4 ; 3,3 diméthyl-pentane. L'ensemble de ces diméthyl-pentanes est appelé DMC5. Une étude détaillée de la composition d'essences commerciales pouvant contenir jusqu'à 30% d'alkylat a en effet montré que la teneur en paraffines dibranchées en C7 dans ces essences n'excédait jamais 1,75% poids.

Il est possible d'obtenir un pool essence selon l'invention en incorporant dans ledit pool une base essence à haut indice d'octane issue de l'hydro-isomérisation de coupes comprises entre C5 et C8, telles que les coupes C5-C8, C6-C8, C7-C8, C7, C8 etc....

Un autre objet de l'invention concerne les procédés permettant d'obtenir une telle base essence et donc un tel pool. Les procédés selon l'invention visent à modifier le paysage de la production d'essence en diminuant la teneur en aromatiques tout en conservant un haut indice d'octane. Ceci peut être réalisé en envoyant une charge constituée par une coupe C5-C8 (par exemple obtenue par distillation directe) ou toute coupe intermédiaire incluse entre C5 et C8, comme par exemple les coupes C5-C7, C6-C8, C6-C7, C7-C8, C7, C8, etc..., non plus vers des unités de reformage et d'hydro-isomérisation des paraffines C5-C6, mais vers au moins une section d'hydro-isomérisation qui convertit les paraffines linéaires (nC<sub>x</sub>, x=5 à 8) en paraffines branchées et éventuellement les paraffines monobranchées (monoC<sub>x</sub>) en paraffines di et tribranchées (diC<sub>x</sub> ou triC<sub>x</sub>).

Il convient ici de rappeler les indices d'octane recherche (RON) et indice d'octane moteur (MON) des différents composés hydrocarbonés (cf. Tableau 1).

Paraffine	nC8	nC7	monoC7	monoC6	di C6	diC5	tri C4	tri C5
RON	<0	0	21-27	42-52	55-76	80-93	112	100-109
MON	<0	0	23-39	23-39	56-82	84-95	101	96-100

Tableau 1

Ainsi qu'il est indiqué dans le tableau 1, la conversion des différentes paraffines coupe doit être la plus poussée possible vers des degrés de branchement élevés. réaction d'hydro-isomérisation étant thermodynamiquement limitée, il est nécessaire de prévoir une séparation et un recyclage vers la section d'hydro-isomérisation afin d'obtenir la conversion la plus poussée.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé permettant d'obtenir une base essence à haut indice d'octane qui rentre dans la composition d'un pool essence comportant au moins 2% poids de préférence au moins 3% poids, de manière plus préférée au moins 4,5% poids, de paraffines dibrançhées en C7, telles que les diméthylpentanes (DMC5) et à faible teneur en aromatiques par association d'au moins une section d'hydro-isomérisation comprenant au moins une section d'hydro-isomérisation et d'au moins une seconde section réalisant une séparation par adsorption ou par perméation, en une ou plusieurs unités, avec recyclage des paraffines linéaires et monobrançhées vers ladite section d'hydro-isomérisation. Cette association présente d'autres caractéristiques qui sont détaillées dans la suite du texte.

Pour toutes les versions du procédé selon l'invention, le recyclage des paraffines normales et monobrançhées s'effectue en phase liquide ou gazeuse au moyen de procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Les procédés de séparation par adsorption utilisés peut être du type PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Temperature Swing Adsorption), chromatographique (chromatographie d'élution ou contre courant simulé par exemple) ou résulter d'une combinaison de ces mises en oeuvre. La section séparation peut utiliser un ou plusieurs tamis moléculaires. Dans le cas où la séparation est effectuée par perméation, la séparation de l'isomérat (c'est-à-dire de l'effluent issu de la section d'hydro-isomérisation) peut être réalisée en utilisant une technique de perméation gazeuse ou de pervaporation. Pour toutes les versions du procédé selon l'invention, la ou les section(s) séparation peut être disposée en amont ou en aval de la ou les section(s) d'hydro-isomérisation. Dans le cas où la charge du procédé inclue la coupe C5, le procédé de recyclage des paraffines linéaires et monobrançhées peut comprendre au moins un déisopentaniseur et/ou au moins un dépentaniseur disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation. De préférence, l'isopentane peut en effet être éliminé dans la mesure où il n'est pas isomérisé en un degré de branchement plus élevé dans les conditions de fonctionnement de la section hydro-isomérisation. L'isopentane, le pentane ou le mélange de ces deux corps ainsi séparés peuvent servir d'éluant ou de gaz de balayage



respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Dans le cas de coupes ne contenant pas de C5 mais contenant des C6, le procédé peut comprendre au moins un deisohexaniseur en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et de séparation. D'une façon générale, il peut être intéressant de préparer  
5 par distillation de la charge une ou plusieurs fractions légères, qui peuvent servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation.

Une première version préférée du procédé selon l'invention, comprend une section  
10 d'hydro-isomérisation et une section séparation. La section d'hydro-isomérisation comprend au moins un réacteur. La section séparation produit deux flux, un premier flux riche en paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques qui constitue base essence à haut indice d'octane et qui est envoyé au pool essence, un  
15 second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé à l'entrée du section d'hydro-isomérisation. Cette version du procédé, optimisée pour des charges contenant plus de 12% molaire, de préférence plus de 15% molaire de C7+, utilise dans le cas d'une séparation par adsorption un éluant adsorbable pour régénérer complètement ou au moins partiellement l'adsorbant. Cet éluant peut notamment être  
20 l'isopentane, le n-pentane ou l'isohexane précédemment retirés de la charge.

Dans une seconde version préférée du procédé selon l'invention, la réaction d'hydro-isomérisation est réalisée en au moins deux sections distinctes. Un procédé de séparation en trois flux est mis en oeuvre dans au moins une section comprenant une ou  
25 plusieurs unités pour conduire à la production de trois effluents respectivement riches en paraffines linéaires, en paraffines monobranchées et en paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques. Les effluents riches en paraffines linéaires et monobranchées sont recyclés de façon distincte vers l'une et vers l'autre des sections d'hydro-isomérisation, ou vers deux sections et/ou deux réacteurs différents s'il y en a  
30 plus de deux. L'effluent riche en paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphtènes et aromatiques, qui constitue base essence à haut indice d'octane est envoyé au pool essence. Les avantages d'une telle configuration sont multiples. Elle permet, en effet, de faire fonctionner au moins deux réacteurs à des températures différentes et des VVH différentes de façon à minimiser le craquage des paraffines di et tribranchées, ce qui est particulièrement important pour les coupes considérées.

35 Dans un premier mode de réalisation de cette deuxième version du procédé, la totalité de l'effluent sortant de la première section d'hydro-isomérisation est envoyé à la

deuxième section d'hydro-isomérisation. Dans un second mode de réalisation, les effluents des sections d'hydro-isomérisation sont envoyés vers le ou les sections de séparation. Une optimisation du procédé est ainsi trouvée dans l'assemblage des sections séparations et hydro-isomérisation, puisqu'il permet notamment d'éviter le mélange des flux à hauts indices d'octane avec la charge de faible indice d'octane.

### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans un contexte de réduction de la teneur en aromatiques des essences, la charge traitée dans le procédé selon l'invention provient de la coupe C5-C8 ou de toutes coupes intermédiaires (comme par exemple C5-C7, C6-C8, C6-C7, C7-C8, C7, C8... ) issues de la distillation atmosphérique, d'une unité de réformage (réformat léger) ou d'une unité de conversion (naphta d'hydrocracking par exemple). Dans la suite du texte, cet ensemble de charge possible sera désigné par les termes « coupes C5-C8 et coupes intermédiaires ».

Elle est composée principalement de paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, de composés naphéniques tels les diméthylcyclopentanes, de composés aromatiques tels le benzène ou le toluène et éventuellement de composés oléfiniques. On regroupera sous le vocable paraffines multibranchées, toutes les paraffines dont le degré de branchement est égal ou supérieur à deux.

La charge introduite dans le procédé selon l'invention comprend au moins un alcane qui va être isomérisé pour former au moins un produit de degré de ramification plus important. La charge peut notamment contenir du normal pentane, du 2-méthylbutane, du néopentane, du normal hexane, du 2-méthylpentane, du 3-méthylpentane, du 2,2-diméthylbutane, du 2,3 diméthylbutane, du normal heptane, du 2-méthylhexane, du 3-méthylhexane, du 2,2-diméthylpentane, du 3,3-diméthylpentane, du 2,3-diméthylpentane, du 2,4-diméthylpentane, du 2,2,3-triméthylbutane, du normal octane, du 2-méthylheptane, du 3-méthylheptane, du 4-méthylheptane, du 2,2-diméthylhexane, du 3,3-diméthylhexane du 2,3-diméthylhexane, du 3,4-diméthylhexane, du 2,4-diméthylhexane, du 2,5-diméthylhexane, du 2,2,3-triméthylpentane, du 2,3,3-triméthylpentane, du 2,3,4-triméthylpentane. Dans la mesure où la charge provient des coupes C5-C8 et/ou des coupes intermédiaires obtenues après distillation atmosphérique, elle peut de plus contenir des alcanes cycliques, tels les diméthylcyclopentanes, des hydrocarbures aromatiques (tels que benzène, toluène, xylènes) ainsi que d'autres hydrocarbures C9+ (c'est à dire des hydrocarbures contenant au moins 9 atomes de carbones) en quantité moindre. Les charges constituées des

coupes C5-C8 et coupes intermédiaires d'origine réformat peuvent de plus contenir des hydrocarbures oléfiniques, en particulier lorsque les unités reforming sont opérées à basse pression.

La teneur en paraffines (P) dépend essentiellement de l'origine de la charge, c'est à dire de son caractère paraffinique ou naphénique et aromatique, parfois mesuré par le paramètre N+A (somme de la teneur en naphènes (N) et de la teneur en aromatiques (A)), ainsi que de son point initial de distillation, c'est-à-dire de la teneur en C5 et C6 dans la charge. Dans les naphas d'hydrocracking, riches en composés naphéniques, ou les réformats légers, riches en composés aromatiques, la teneur en paraffines dans la charge sera en général faible, de l'ordre de 30% poids. Dans les coupes C5-C8 et coupes intermédiaires (comme par exemple C5-C7, C6-C8, C6-C7, C7-C8... ) de distillation directe, la teneur en paraffines varie entre 30 et 80% poids, avec une valeur moyenne de 55-60% poids. Le gain en octane selon le procédé d'hydro-isomérisation décrit dans ce brevet sera d'autant plus important que la teneur en paraffines de la charge sera plus élevée.

Dans le cas d'une charge C5-C8 ou d'une charge composée de coupes intermédiaires issue de la distillation atmosphérique, obtenue par exemple en tête de splitter de napha, la fraction lourde correspondante du napha pourra alimenter une section de réformage catalytique. Dans ce cas, l'installation d'une section d'hydro-isomérisation de ces coupes entraînera une diminution du taux de charge de la section de réformage, qui pourra continuer à traiter la fraction lourde C8+ du napha.

L'effluent d'hydro-isomérisation peut contenir les mêmes types d'hydrocarbures que ceux décrits précédemment, mais leurs proportions respectives dans le mélange conduit à des indices d'octane RON et MON plus élevés que ceux de la charge.

La charge riche en paraffines comprenant de 5 à 8 atomes de carbone est en général de faible indice d'octane et le procédé selon l'invention présente l'avantage d'augmenter son indice d'octane sans augmenter sa teneur en aromatiques. Pour se faire au minimum deux sections sont à considérer : la section d'hydro-isomérisation et la section séparation. Plusieurs versions et modes de réalisation du procédé sont possibles suivant le nombre et l'agencement des différentes sections d'hydro-isomérisation ou de séparation et des différents recyclages.

Pour toutes les versions et modes de réalisation du procédé selon l'invention, le recyclage des paraffines normales et monobranchées s'effectue en phase liquide ou gazeuse au moyen de procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Les

procédés de séparation par adsorption utilisés peuvent être du type PSA (Pressure Swing Adsorption), TSA (Temperature Swing Adsorption), chromatographique (contre courant simulé par exemple) ou résulter d'une combinaison de ces mises en oeuvre. La section séparation peut utiliser un ou plusieurs tamis moléculaires. Dans le cas où la  
5 séparation est effectuée par perméation, la séparation peut être réalisée en utilisant une technique de perméation gazeuse ou de pervaporation. Selon les variantes du procédé selon l'invention, la section séparation peut être disposée en amont ou en aval de la section d'hydro-isomérisation.

- 10 Dans une première version préférée du procédé (figure 1A et 1B pour les variantes 1a et 1b), la section d'hydro-isomérisation (2) comprend au moins un réacteur. La section séparation (4), constituée d'au moins une unité, produit deux flux, un premier flux, à haut indice d'octane, riche en paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphthènes et  
15 aromatiques (flux 8 pour la variante 1a et 18 pour la variante 1b), qui constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires et monobranchées qui est recyclé (7 pour la variante 1a et 9 pour la variante 1b) à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation (2). Dans la variante 1a, la section hydro-isomérisation 2 précède la section séparation 4 alors que c'est l'inverse dans la variante 1b. En conséquence dans la variante 1a, seules les paraffines  
20 linéaires et monobranchées sont recyclées vers la section d'hydro-isomérisation (flux 7). Dans la variante 1b, la totalité de l'effluent 10 de la section d'hydro-isomérisation 2 est recyclé vers la section séparation 4. Ledit effluent contient donc des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées. Les conditions de fonctionnement de cette variante du procédé, décrites ci après, sont choisies dans le but d'optimiser le procédé pour des  
25 charges contenant plus de 12% molaire, de préférence plus de 15% molaire de C7+. Elles sont en particulier choisies pour minimiser le craquage des paraffines di et tribranchées contenant plus de 7 atomes de carbone. De plus, dans le cas où la charge du procédé inclue la coupe C5, le procédé de recyclage des paraffines linéaires et monobranchées peut éventuellement comprendre un déisopentaniseur, disposé en  
30 amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation. Il peut notamment être placé sur la charge 1, entre les sections séparation et hydro-isomérisation (flux 6 et 9) ou sur les flux recyclés 7 et 10. De préférence, l'isopentane peut en effet être éliminé dans la mesure où il n'est pas isomérisé en un degré de  
35 isomérisation.

Il peut ainsi être éventuellement intéressant d'ajouter un dépentaniseur ou la combinaison d'un dépentaniseur et d'un déisopentaniseur sur au moins l'un quelconque des flux 1, 6, 9, 7 ou 10. L'isopentane, le pentane ou le mélange de ces deux corps ainsi retirés de la charge, peuvent éventuellement servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation. L'isopentane peut aussi éventuellement être envoyé directement vers le pool essence du fait de son bon indice d'octane.

De la même façon, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur au moins l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 9 ou 10 (figures 1A et 1B). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption et par perméation. De préférence, l'isohexane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible et doit en conséquence être séparé des flux 8 ou 18 (figures 1A et 1B) de haut indice d'octane. Cette utilisation d'une partie de la charge dans la section de séparation constitue une très bonne intégration du procédé.

D'une façon générale, il peut être intéressant de préparer par distillation de la charge une ou plusieurs fractions légères, qui peuvent servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés. En particulier, les paraffines légères telles que le butane et l'isobutane peuvent être avantageusement utilisées, car elles sont aisément séparables des paraffines plus lourdes par distillation. Enfin, lorsque la section séparation est disposée en amont de la section d'hydro-isomérisation (variante 1b), la quantité de composés naphténiques et aromatiques traversant la section d'hydro-isomérisation est moindre que dans la configuration inverse (variante 1a). Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans les coupe C5 à C8 d'où une consommation moindre d'hydrogène dans la section d'hydro-isomérisation. De plus, dans la variante 1b, Les volumes des flux traversant la section d'hydro-isomérisation sont moindre par rapport à la variante 1a, ce qui permet une réduction de la taille de cette section, et une minimisation de la quantité de catalyseur nécessaire.

Dans une seconde version préférée du procédé (figures 2.1A, 2.1B, 2.2A, 2.2B, 2.2E, 2.2D respectivement pour les variantes 2.1a et b ; 2.2 a, b, c et d des modes de réalisation 2.1 et 2.2), la réaction d'hydro-isomérisation est réalisée en au moins deux sections distinctes, comprenant au moins un réacteur (sections 2 et 3). Un procédé de

séparation en trois flux est mis en oeuvre dans au moins une section séparation (sections 4 et éventuellement 5), comprenant au moins une unité, pour conduire à la production de trois flux : un premier flux riche en paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphthènes et aromatiques, un second flux riche en paraffines linéaires et un troisième flux riche en paraffines monobranchées. L'effluent riche en paraffines linéaires est recyclé vers la section d'hydro-isomérisation 2 et l'effluent riche en paraffines monobranchées est recyclé vers la section d'hydro-isomérisation 3.

Dans un premier mode de réalisation (figures 2.1A et 2.1B) de la deuxième version du procédé, la totalité de l'effluent sortant de la première section d'hydro-isomérisation 2 est envoyée à la deuxième section d'hydro-isomérisation 3. Ce mode de réalisation comporte deux variantes dans lesquelles la section séparation, composée d'un ou éventuellement de plusieurs unités, est située en aval (figure 2.1A) ou en amont (figure 2.1B) de la section d'hydro-isomérisation.

Dans la variante 2.1a (figure 2.1A), la charge fraîche (flux 1) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, ainsi que des composés naphthéniques et aromatiques, est mélangée au recyclage des paraffines linéaires en provenance de la section de séparation 4 (flux 10). Le mélange résultant 33 est envoyé à la première section d'hydro-isomérisation 2 qui convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'effluent (flux 6) sortant de la section d'hydro-isomérisation 2 est mélangé au recyclage 9, riche en paraffines monobranchées et en provenance de la section de séparation 4, puis le mélange est envoyé à la section d'hydro-isomérisation 3. L'effluent 7 de la section 3 est envoyé à la section de séparation 4. Dans cette section 4, un procédé de séparation en trois flux est mis en oeuvre pour conduire à la production de trois effluents riches soit en paraffines linéaires (10), soit en paraffines monobranchées (9), soit en paraffines multibranchées, composés naphthéniques et aromatiques (8). L'effluent 8 (figure 2.1A) riche en paraffines multibranchées ainsi qu'en composés naphthéniques et aromatiques présente un indice d'octane élevé, il constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence. Ce procédé conduit à la production d'une essence riche en paraffines multibranchées d'indice d'octane élevé.

Dans la variante 2.1b (figure 2.1B), la charge fraîche (flux 1) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, naphthènes et composés aromatiques est mélangée au flux 14 issu de la section d'hydro-isomérisation 3, puis le mélange résultant

23 est envoyé dans la section de séparation 4. Un procédé de séparation en trois flux y est mis en oeuvre pour conduire à la production de trois effluents riches, soit en paraffines linéaires (11), soit en paraffines monobranchées (12), soit en paraffines multibranchées, composés naphténiques et aromatiques (18). L'effluent 11 riche en paraffines linéaires est envoyé à la section d'hydro-isomérisation 2. L'effluent 18 riche en paraffines multibranchées ainsi qu'en composés naphténiques et aromatiques présente un indice d'octane élevé. Ledit effluent 18 (figure 2.1B) constitue donc une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence. La section d'hydro-isomérisation 2 convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et en paraffines multibranchées. A l'effluent (13) issu de la section 2, on ajoute le flux riche en paraffines monobranchées (12) en provenance de la section de séparation 4. L'ensemble est envoyé à la deuxième section d'hydro-isomérisation 3 (figure 2.1B).

Les avantages des configurations des variantes 2.1a et 2.1b sont multiples. Ces configurations permettent en effet, de faire fonctionner les deux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 à des températures différentes et des VVH différentes de façon à minimiser le craquage des paraffines dibranchées et tribranchées, ce qui est particulièrement important pour les coupes considérées. Elles permettent de plus de minimiser la quantité de catalyseur dans la section 2 en ne recyclant à cette section que les paraffines linéaires, ce qui permet par ailleurs de travailler à température plus élevée. La section 3, alimentée majoritairement en paraffines monobranchées, opère par contre à plus basse température ce qui améliore le rendement en paraffines di et tribranchées du fait de l'équilibre thermodynamique plus favorable dans ces conditions, tout en limitant le craquage des paraffines multibranchées, défavorisé aux basses températures.

Lorsque la section séparation, composé d'une ou de plusieurs unités, est disposée en amont de la section d'hydro-isomérisation (variante 2.1b), la quantité de composés naphténiques et aromatiques traversant la section d'hydro-isomérisation est moindre que dans la configuration inverse (variante 2.1a). Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans la coupe C5-C8 ou dans les coupes intermédiaires, d'où une consommation moindre d'hydrogène dans le procédé.

Dans le cas où la charge comprend la coupe C5, le procédé selon l'invention dans son mode de réalisation 2.1 (variantes 2.1a et 2.1b) peut éventuellement comprendre un déisopentaniseur disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation. En particulier, ce déisopentaniseur peut être placé sur le flux 1 (charge),

entre les deux sections d'hydro-isomérisation (flux 6 figure 2.1A et flux 13 figure 2.1B), après la section d'hydro-isomérisation (flux 7 ou 14), après la section de séparation sur le flux riche en paraffines monobranchées (flux 9 ou 12). De préférence, l'isopentane peut éventuellement ici encore être éliminé dans la mesure où il n'est pas isomérisé en un degré de branchement plus élevé dans les conditions de fonctionnement de la section hydro-isomérisation. L'isopentane peut éventuellement servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Il peut aussi éventuellement être envoyé directement vers le pool essence du fait de son bon indice d'octane. Il peut éventuellement être intéressant de placer un dépentaniseur sur au moins l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 10 (figure 2.1A) ou 1, 11, 13 et 14 (figure 2.1B). La combinaison d'un deisopentaniseur et d'un dépentaniseur est également éventuellement possible. Le pentane ou le mélange de pentane et d'isopentane ainsi séparés peuvent éventuellement servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Dans ce dernier cas, le pentane ne peut être envoyé vers le pool essence du fait de son faible indice d'octane. Il doit en conséquence être séparé des flux 8 et 18 d'indice d'octane élevé.

De la même façon, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur au moins l'un des flux 1, 6, 7, 9 pour la variante 2.1a (figure 2.1A) et 1, 13, 14 et 12 pour la variante 2.1b (figure 2.1B). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption et/ou par perméation. L'isohexane ne peut cependant pas être envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible et doit en conséquence être séparé des flux 8 et 18 (figures 2.1A et 2.1B) de haut indice d'octane.

D'une façon générale, il peut être intéressant de préparer par distillation de la charge une ou plusieurs fractions légères, qui peuvent servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation.

Ces utilisations d'une partie de la charge dans la section de séparation constituent une très bonne intégration du procédé. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés. En particulier, les paraffines légères comme le butane et l'isobutane sont intéressantes puisque facilement séparable des paraffines plus lourdes par distillation.



Un second mode de réalisation (2.2) de la version 2 du procédé de l'invention est tel que les effluents des sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 sont envoyés vers le ou les sections de séparation 4 et 5. Ce mode de réalisation peut être découpé selon quatre variantes 2.2a, 2.2b, 2.2c et 2.2d. Les variantes 2.2a et 2.2b (figures 2.2A et 2.2B) correspondent au cas où le procédé comprend au moins deux sections séparation permettant d'effectuer deux types de séparation différents. Dans les variantes 2.2c et 2.2d (figures 2.2C et 2.2D), la section séparation peut être constituée d'une ou plusieurs unités. Les variantes 2.2a, 2.2b, 2.2c et 2.2d présentent une optimisation dans l'assemblage des sections séparations et hydro-isomérisation puisqu'elles permettent notamment d'éviter le mélange des flux à hauts indices d'octane avec la charge de faible indice.

La variante 2.2a comporte les étapes suivantes :

La charge fraîche (flux 1, figure 2.2A) contenant des paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, naphthènes et composés aromatiques est mélangée à l'effluent 9 riche en paraffines linéaires provenant de la section de séparation 4, puis le mélange résultant 33 est envoyé à la section d'hydro-isomérisation 2 qui convertit une partie des paraffines linéaires en paraffines monobranchées et une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'ensemble sortant de la section d'hydro-isomérisation 2 est envoyé dans la section de séparation 4. Ladite section de séparation (4) conduit à la production de deux effluents respectivement riches en paraffines linéaires (9) et en paraffines monobranchées, multibranchées, composés naphthéniques et aromatiques (7). L'effluent 7 est mélangé au flux 12 riche en paraffines monobranchées issu de la section de séparation 5, puis envoyé à la section d'hydro-isomérisation (3). La section d'hydro-isomérisation 3 convertit une partie des paraffines monobranchées en paraffines multibranchées. L'ensemble (flux 11) sortant de la section d'hydro-isomérisation 3 est envoyé dans la section de séparation 5. Dans ladite section, un procédé de séparation en deux flux est mis en oeuvre pour conduire à la production de deux effluents, l'un riche en paraffines monobranchées (12), l'autre riche en paraffines multibranchées (8). L'effluent 8 (figure 2.2A) riche en paraffines di et tribranchées ainsi qu'en composés naphthéniques et aromatiques présente un haut indice d'octane, il constitue une base essence à haut indice d'octane et peut être envoyé au pool essence.

La variante 2.2b diffère de la variante 2.2a par le fait que les sections de séparation 4 et 5 (figure 2.2B) sont placées avant les sections d'hydro-isomérisation 2 et 3. Dans cette

configuration, la charge 1 est mélangée à l'effluent 17 issu de la section d'hydro-isomérisation 2, puis le mélange résultant 23 est envoyé à la section de séparation 4. Ladite section produit deux flux respectivement riches en paraffines linéaires (16) et en paraffines monobranchées et multibranchées (13).

5 Le flux 16 est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2 pour produire l'effluent 17. L'effluent 13 est mélangé au flux 15 issu de la section d'hydro-isomérisation 3, puis le mélange est envoyé vers la section de séparation 5. Ladite section produit deux effluents, l'un riche en paraffines monobranchées (14), qui est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3, l'autre riche en paraffines multibranchées, composés  
10 naphéniques et aromatiques (18), qui présente un haut indice d'octane et constitue base essence à haut indice d'octane. L'effluent 18 (figure 2.2B) peut donc être envoyé au pool essence.

Dans la variante 2.2c (figure 2.2C) la section de séparation 4 est constituée d'une ou de  
15 plusieurs unités, et est située entre deux sections d'hydro-isomérisation (2 et 3). Dans cette configuration, la charge 1 est mélangée à l'effluent riche en paraffines linéaires issu de la section de séparation 4, et le mélange résultant 33 est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2. Celui-ci produit un effluent 19 d'indice d'octane supérieur à celui de la charge. Cet effluent 19 est mélangé à l'effluent 22 issu de la section d'hydro-  
20 isomérisation 3, puis l'ensemble est envoyé vers la section séparation 4. Cette section produit trois flux (20, 21 et 28). Le flux 21 riche en paraffines monobranchées est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3 qui convertit ces paraffines en des degrés de branchement plus élevés. Le flux 28, riche en paraffines multibranchées, composés naphéniques et aromatiques, présente un haut indice d'octane et constitue une base  
25 essence à haut indice d'octane. L'effluent 28 (figure 2.2C) peut donc être envoyé au pool essence.

Dans la variante 2.2d (figure 2.2D), la section de séparation qui est constituée d'une ou de plusieurs unités, est placée en amont des deux sections d'hydro-isomérisation. Dans  
30 cette configuration, la charge 1 est mélangée avec les flux recyclés 25 et 27 issus respectivement des sections d'hydro-isomérisation 2 et 3. Le flux 23 résultant est envoyé vers la section de séparation 4. Celui-ci produit trois effluents 24, 26 et 38. Le flux 24, riche en paraffines linéaires, est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 2 qui convertit ces paraffines en des degrés de branchement plus élevés. Le flux 26, riche en  
35 paraffines monobranchées est envoyé vers la section d'hydro-isomérisation 3 qui convertit également ces paraffines en des degrés de branchement plus élevés. Le flux

38 riche en paraffines multibranchées, composés aromatiques et naphténiques, présente un haut indice d'octane et constitue une base essence à haut indice d'octane. L'effluent 38 (figure 2.2D) peut donc être envoyé au pool essence.

5

Les avantages du mode de mise en oeuvre 2.2 sont multiples. Elle permet, comme pour le mode de mise en oeuvre 2.1, de faire fonctionner les sections et ou les réacteurs d'hydro-isomérisation à des températures différentes et des VVH différentes de façon à minimiser le craquage des paraffines di et tribranchées. Elle conduit de plus à minimiser la quantité de catalyseur en recyclant à la section réacteurs d'hydro-isomérisation 2 uniquement les paraffines linéaires ce qui permet de travailler à température plus élevée et donc de minimiser la quantité de catalyseur dans cette section. La section réacteurs d'hydro-isomérisation 3, alimenté majoritairement en paraffines monobranchées pour les variantes 2.2b, c et d et en paraffines mono et multibranchées pour la variante 2.2a, opère à plus basse température ce qui améliore le rendement en paraffines di et tribranchées du fait de l'équilibre thermodynamique plus favorable dans ces conditions, tout en limitant le craquage des paraffines multibranchées, défavorisé aux basses températures. Cette configuration (à l'exception de la variante 2.2d) permet de plus d'éviter le mélange des flux à hauts indices d'octane avec des flux de faible indice. Ainsi, les flux de recyclage 9 (figure 2.2A) et 20 (figure 2.2C) riches en paraffines linéaires sont mélangés avec la charge 1. Le flux 12 riche en paraffines monobranchées est mélangé avec le flux 7 riche en paraffines monobranchées et multibranchées. Enfin, les flux 15 et 22 issus des sections d'hydro-isomérisation 3 sont respectivement mélangés aux flux 13 et 19 d'indice d'octane supérieurs à celui de la charge.

25 Dans les variantes 2.2b et 2.2d (figures 2.2B et 2.2D), la disposition des sections séparations 4 et éventuellement 5 par rapport aux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 est telle que la quantité de composés naphténiques et aromatiques traversant la section d'hydro-isomérisation est moindre que dans la variante 2.2a. Ceci limite la saturation des composés aromatiques contenus dans la coupe C5-C8 ou dans les coupes intermédiaires d'où une consommation moindre d'hydrogène dans le procédé. De même, dans la variante 2.2c, la disposition de la section séparation 4 par rapport à la section d'hydro-isomérisation 3 permet de réduire la consommation en hydrogène dans cette dernière.

35 Comme dans le cas du mode de réalisation 2.1, lorsque la charge comporte une coupe C5, le procédé selon le mode de réalisation 2.2 peut éventuellement comporter un

déisopentaniseur situé en amont ou en aval des sections de séparation et d'hydro-isomérisation. En particulier, ce déisopentaniseur peut être placé sur le flux 1 de charge, sur l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 10, 11, 12 (figure 2.2A), sur l'un quelconque des flux 1, 13, 14, 15, 17 (figure 2.2B), sur l'un quelconque des flux 19, 21, 22 (figure 2.2C) et sur  
5 l'un quelconque des flux 23, 25, 26 et 27 (figure 2.2D). Il peut aussi être éventuellement intéressant de placer un dépentaniseur sur l'un quelconque des flux 1, 6 et 9 (figure 2.2A) ou 1, 16 et 17 (figure 2.2B), 1, 19 et 20 (figure 2.2C) ou 1, 23, 24, 25 (figure 2.2D). La combinaison d'un déisopentaniseur et d'un dépentaniseur est aussi possible. L'isopentane, le pentane ou le mélange de pentane et d'isopentane ainsi séparés  
10 peuvent éventuellement servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation. Dans ce dernier cas, de préférence le pentane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son faible indice d'octane. Il est en conséquence de préférence séparé des flux 8, 18, 28 et 38 (figures 2.1A et 2.1B) de forts indices d'octane. L'isopentane, au contraire, est préférentiellement  
15 envoyé vers le pool essence avec les flux 8, 18, 28 et 38 du fait de son bon indice d'octane.

Comme pour le mode de mise en oeuvre 2.1, lorsque la coupe ne contient pas de C5 mais contient des C6, un déisohexaniseur peut éventuellement être placé sur l'un quelconque des flux 1, 6, 7, 10, 11 et 12 (figure 2.2A) ou 1, 13, 14, 15 et 17 (figure  
20 2.2B), 19, 21, 22 pour 2.2c et 23, 25, 26 et 27 (figure 2.2D). L'isohexane ainsi récupéré peut servir d'éluant ou de gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption et par perméation. Préférentiellement, l'isohexane n'est pas envoyé vers le pool essence du fait de son indice d'octane trop faible. Il est préférentiellement séparé des flux 8, 18, 28 et 38 (figures 2.2A, 2.2B, 2.2C, 2.2D) de  
25 hauts indices d'octane. Cette utilisation d'une partie de la charge dans la section de séparation constitue une très bonne intégration du procédé. Toutefois cette section peut aussi utiliser d'autres composés comme éluant ou gaz de balayage respectivement pour les séparations par adsorption ou par perméation. En particulier, les paraffines légères comme le butane et l'isobutane sont intéressantes puisque facilement séparable des  
30 paraffines plus lourdes par distillation.

Pour chacune de ces variantes et de ces mises en oeuvre, la section d'hydro-isomérisation est composée d'au moins une section d'hydro-isomérisation contenant par exemple un catalyseur de la famille des catalyseurs bifonctionnels, tels les catalyseurs à  
35 base de platine ou de phase sulfure sur support acide (alumine chlorée, zéolithe telle la mordenite, SAPO, zéolithe Y, zéolithe b) ou de la famille des catalyseurs monofonctionnels

acides, telles les aluminés chlorées, zircons sulfatées avec ou sans platine et promoteur, les hétéropolyacides à base de phosphore et de tungstène, les oxycarbures et oxynitrures de molybdène qui sont habituellement rangés parmi les catalyseurs monofonctionnels à caractère métallique. Ils fonctionnent dans une gamme de

5 températures comprises entre 25°C, pour les plus acides d'entre eux (hétéropolyanions, acides supportés) et 450°C, pour les catalyseurs bifonctionnels ou les oxycarbures de molybdène. Les aluminés chlorées sont mises en oeuvre préférentiellement entre 80 et 110°C et les catalyseurs à base de platine sur support contenant une zéolithe entre 260 et 350°C. La pression opératoire est comprise entre 0,01 et 0,7 MPa, et dépend de la

10 concentration en C5-C6 de la charge, de la température opératoire et du rapport molaire H<sub>2</sub>/HC. La vitesse spatiale, mesurée en kg de charge par kg de catalyseur et par heure, est comprise entre 0,5 et 2. Le rapport molaire H<sub>2</sub>/hydrocarbures est généralement compris entre 0,01 et 50, selon le type de catalyseur mis en oeuvre et sa résistance au cokage aux températures opératoires. Dans le cas de rapports H<sub>2</sub>/HC faibles, par

15 exemple H<sub>2</sub>/HC = 0,06, il n'est pas nécessaire de prévoir un recyclage de l'hydrogène, ce qui permet de faire l'économie d'un ballon séparateur et d'un compresseur de recyclage de l'hydrogène.

La section d'hydro-isomérisation peut comprendre un ou plusieurs réacteurs disposés en série ou en parallèle qui pourront contenir par exemple un ou plusieurs des catalyseurs

20 mentionnés ci-dessus. Par exemple, dans le cas des variantes 1a et 1b (figures 1A et 1B), la section d'hydro-isomérisation 2 comprend au moins un réacteur, mais peut comprendre deux réacteurs ou plus disposés en série ou en parallèle. Dans le cas des variantes 2.1a et b (figures 2.1A et 2.1B), et 2.2 a, b, c et d (figures 2.2A, 2.2B, 2.2C et 2.2D), les sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 peuvent éventuellement comprendre par

25 exemple chacune deux réacteurs contenant éventuellement deux catalyseurs différents. Les sections 2 et 3 peuvent éventuellement également comprendre chacune plusieurs réacteurs en série et/ou en parallèle, avec des catalyseurs différents selon les réacteurs.

De même chaque section séparation peut être constituée de une+ ou plusieurs unités

30 permettant d'effectuer globalement la séparation en deux ou trois effluents riches en paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées, composés naphténiques et aromatiques. Ainsi, chacune des séparations 4 et/ou 5 de l'une quelconque des variantes 2.1a ou b, 2.2 a, b, c ou d, comprennent au moins une unité de séparation qui peut être substituée par deux unités ou plus de séparation, disposées en série ou en

35 parallèle.

Dans le cas où la séparation est effectuée par adsorption, elle comprend au moins un lit d'adsorption. Cet adsorbant sera par exemple rempli d'un adsorbant naturel ou synthétique capable de séparer les paraffines linéaires, monobranchées et multibranchées sur la base de différences géométriques, diffusionnelles ou thermodynamiques.

Il existe un grand nombre de matériaux adsorbants permettant d'effectuer ce type de séparation. Parmi eux, se trouvent les tamis moléculaires au carbone, les argiles activées, le silica gel, l'alumine activée et les tamis moléculaires cristallins. Ces derniers ont une taille de pore uniforme et sont pour cette raison particulièrement adaptés à la séparation. Ces tamis moléculaires incluent notamment les différentes formes de silicoaluminophosphates et d'aluminophosphates décrits dans les brevets US 4 444 871, US 4 310 440 et US 4 567 027 aussi bien que les tamis moléculaires zéolithiques. Ceux-ci sous leur forme calcinée peuvent être représentés par la formule chimique  $M_{2/n}O : Al_2O_3 : x SiO_2 : y H_2O$  où M est un cation, x est compris entre 2 et l'infini, y a une valeur comprise entre 2 et 10 et n est la valence du cation. On préférera pour notre application des tamis moléculaires microporeux ayant un diamètre de pore effectif légèrement supérieur à 5 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Le terme diamètre de pore effectif est conventionnel pour l'homme du métier. Il est utilisé pour définir de façon fonctionnelle la taille d'un pore en terme de taille de molécule capable d'entrer dans ce pore. Il ne désigne pas la dimension réelle du pore car celle-ci est souvent difficile à déterminer puisque souvent de forme irrégulière (c'est à dire non circulaire). D.W. Breck fournit une discussion sur le diamètre de pore effectif dans son livre intitulé *Zeolite Molecular Sieves* (John Wiley and Sons, New York, 1974) aux pages 633 à 641.

Parmi les tamis moléculaires microporeux préférés se trouvent ceux possédant des pores de section elliptique de dimensions comprises entre 5,0 et 5,5 Å ( $5,0 \text{ et } 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) suivant le petit axe et environ 5,5 à 6,0 Å suivant le grand axe. Un adsorbant présentant ces caractéristiques et donc particulièrement adapté à la présente invention est la silicalite. Le terme silicalite inclut ici à la fois les silicopolymorphes décrits dans le brevet US 4 061 724 et aussi la silicalite F décrite dans le brevet US 4 073 865. D'autres adsorbants présentant ces mêmes caractéristiques et en conséquence particulièrement adaptés à notre application sont la ZSM-5, la ZSM-11, la ZSM-48 ainsi que de nombreuses autres aluminosilicates cristallins analogues. La ZSM-5 et la ZSM-11 sont décrites dans les brevets US 3 702 886, RE 29 948 et US 3 709 979. La teneur en silice de ces adsorbants peuvent être variables. Les adsorbants les plus adaptés à ce type de séparation sont ceux qui présentent des teneurs en silice élevées. Le rapport molaire Si/Al doit être de préférence au moins égal à 10 et de manière préférée supérieur à 100.

Un autre type d'adsorbant particulièrement adapté à notre application possède des pores de section elliptique de dimensions comprises entre 4,5 et 5,5 Å. Ce type d'adsorbant a été caractérisé par exemple dans le brevet US 4 717 748 comme étant une tectosilicate possédant des pores de taille intermédiaire entre celle des pores du tamis au calcium 5A et celle des pores de la ZSM-5. Les adsorbants préférés de cette famille incluent la ZSM-23 décrites dans le brevet US 4 076 872 et la ferrierite décrite dans les brevets US 4 016 425 et US 4 251 499.

Les conditions opératoires de la séparation dépendent de sa mise en oeuvre ainsi que de l'adsorbant considéré. Elles sont généralement comprises entre 50°C et 450°C pour la température et entre 0,01 MPa et 7 MPa pour la pression. Plus précisément, si la séparation est effectuée en phase liquide, les conditions de séparation sont généralement: 50 °C à 200°C pour la température et 0,1 MPa à 5 MPa pour la pression. Si ladite séparation est effectuée en phase gazeuse, ces conditions sont généralement :

150°C à 450°C pour la température et 0,01 MPa à 7 MPa pour la pression.

Dans le cas où la séparation est réalisée par une technique de perméation, la membrane utilisée pourra prendre la forme de fibres creuses, faisceaux de tubes, ou d'un empilement de plaques. Ces configurations sont connues de l'homme de l'art, et permettent d'assurer la répartition homogène du fluide à séparer sur toute la surface de la membrane, d'entretenir une différence de pression de part et d'autre de la membrane, de recueillir séparément le fluide qui a perméé et celui qui n'a pas perméé. La couche sélective pourra être réalisée au moyen d'un des matériaux adsorbants précédemment décrit pourvu qu'il puisse constituer une surface uniforme délimitant une section dans laquelle peut circuler au moins une partie de la charge, et une section dans laquelle circule au moins une partie du fluide qui a perméé.

La couche sélective peut être déposée sur un support perméable assurant la résistance mécanique de la membrane ainsi constituée, comme décrit dans le brevet WO 96/01687, ou WO 93/19840.

Préférentiellement, la couche sélective est réalisée par croissance de cristaux de zéolithe à partir d'un support microporeux, tel que décrit dans les brevets EPA778075 et EPA778076. Selon un mode préféré de l'invention, la membrane est constitué par une couche continue de cristaux de silicalite d'environ 40 microns ( $1 \text{ micron} = 10^{-6} \text{ m}$ ) d'épaisseur, liée à un support en alumine alpha présentant une porosité de 200 nm.

Les conditions opératoires seront choisies de façon à maintenir sur toute la surface membranaire une différence de potentiel chimique du ou des constituants à séparer pour favoriser leur transfert à travers la membrane. Les pressions de part et d'autre de le

membrane devront permettre de réaliser des écarts moyens de pressions partielles transmembranaires des constituants à séparer de 0,05 à 1 MPa.

5 Il est possible pour diminuer la pression partielle des constituants d'utiliser un gaz de balayage ou de maintenir le vide par une pompe à vide à une pression qui selon les constituants peut varier de 100 Pa à  $10^4$  Pa et de condenser les vapeurs à très basse température, typiquement vers  $-40^{\circ}\text{C}$ . Selon les hydrocarbures utilisés, les températures ne devront pas excéder 200 à  $400^{\circ}\text{C}$  pour limiter les réactions de craquage et/ou de cokage des hydrocarbures oléfiniques et/ou aromatiques au contact de la membrane. De  
10 préférence, la vitesse de circulation de la charge doit être telle que son écoulement a lieu en régime turbulent.

Un prétraitement consistant en une désulfuration et déazotation de la charge est en général nécessaire en amont de la section d'hydro-isomérisation. L'effet d'un  
15 empoisonnement par le soufre est particulièrement marqué lorsque des catalyseurs bifonctionnels sont mis en oeuvre, car il se traduit par une atténuation de la fonction hydro-déshydrogénante apportée par le métal, qui oblige à augmenter les températures au détriment de la sélectivité en composés C5-C8 recherchés. La déazotation de la charge, indispensable en particulier sur les naphthas de conversion, se justifie  
20 essentiellement par la neutralisation des sites acides du catalyseur résultant d'un empoisonnement par des bases azotées. Dans certains cas particuliers, tels l'utilisation de charges pauvres en soufre et en azote (moins de 100 ppm de composés soufrés, moins de 0,5 ppm de composés azotés) et la mise en oeuvre de catalyseurs thio et azorésistants, tels les oxycarbures de molybdène, le prétraitement de la charge n'est pas  
25 indispensable. Dans d'autres cas, en plus d'une désulfuration et d'une déazotation, une désoxygénation de la charge est nécessaire, consistant en l'élimination des traces d'eau, d'oxygène et de composés oxygénés tels les éthers. Ce cas se rencontre par exemple lorsque le catalyseur est une alumine chlorée, avec ou sans platine, mise en oeuvre à basse température ( $40-150^{\circ}\text{C}$ ). Le prétraitement de la charge (flux 1) sera en général  
30 disposé en amont de l'ensemble section d'hydro-isomérisation + séparation. Toutefois, dans le cas particulier de l'enchaînement représenté figure 1b, le prétraitement pourra être disposé en aval de la section séparation et traitera sélectivement le flux 9 de bas indice d'octane destiné à alimenter la section d'hydro-isomérisation. De même, dans les variantes 2.1b et 2.2b, ces prétraitements peuvent respectivement être effectués sur  
35 l'un quelconque des flux 11 et 12 (figure 2.1B), 16 et 14 (figure 2.2B), 24 et 26 (figure 2.2D).



En aval de la section d'hydro-isomérisation, il sera en général avantageux de disposer une colonne de stabilisation de la charge afin de limiter à une valeur acceptable la tension de vapeur de l'isomérat. Ce contrôle de la tension de vapeur sera obtenu en éliminant une certaine quantité de composés volatils, tels les C1-C4, suivant des techniques bien connues de l'homme de l'art. En l'absence de recyclage de l'hydrogène, l'hydrogène pourra être séparé de la charge dans la colonne de stabilisation. Dans le cas où le bon fonctionnement de l'un des catalyseurs d'isomérisation mis en oeuvre en amont requiert l'ajout dans la charge d'un agent chloré en amont de la section d'hydro-isomérisation, la colonne de séparation permettra également l'élimination du chlorure d'hydrogène formé. Dans ce cas, il est avantageux de monter un ballon laveur des gaz issus de la stabilisation afin de limiter les rejets de gaz acides à l'atmosphère.

Ainsi qu'il est décrit précédemment, la section séparation peut être disposée en amont (figures 1B, 2.1B, 2.2B, 2.2D) ou en aval (figures 1A, 2.1A, 2.2A, 2.2C) de la section d'hydro-isomérisation. Dans le premier cas, la majeure partie des composés naphténiques et aromatiques évite la section d'hydro-isomérisation, ce qui a au moins deux conséquences importantes :

- un volume moindre de la section d'hydro-isomérisation
- les aromatiques présents dans la charge ne sont pas saturés, d'où une moindre consommation d'hydrogène dans le procédé et une réduction moins importante de l'indice d'octane de l'effluent .

Dans le second cas (figures 1A, 2.1A, 2.2A et 2.2C), les composés aromatiques et naphténiques traversent la totalité ou au moins une partie de la section d'hydro-isomérisation. Il peut alors être nécessaire d'ajouter, immédiatement en amont de la section d'isomérisation (s'il n'y en a qu'un) ou de la première section d'isomérisation (s'il y en a plusieurs), un réacteur de saturation des composés aromatiques. Le critère retenu pour l'ajout d'un réacteur de saturation pourra être, par exemple, une teneur en aromatiques dans la charge supérieure à 5% poids.

Comme illustré par les figures 2.1A ; 2.1B ; 2.2A, 2.2B, 2.2C et 2.2D, il pourra également y avoir au moins deux sections d'hydro-isomérisation 2 et 3 avec recyclage, en tête de la section 2, d'un flux riche en paraffines linéaires et recyclage en tête de la section 3, d'un flux riche en paraffines monobranchées. Un tel agencement permet d'opérer la seconde section à une température plus basse que la première, ce qui diminue le craquage des paraffines mono et multibranchées formées dans la première section, en particulier le craquage des paraffines tribranchées tel que le 2,2,4 triméthylpentane qui donne très facilement de l'isobutane par craquage acide.

Les exemples suivants illustrent l'intérêt d'un procédé d'hydro-isomérisation des coupes C5-C8 ou des coupes intermédiaires suivant l'invention, sur le MON (Indice d'octane moteur), le RON (indice d'octane recherche), la teneur en aromatiques totaux et en benzène de divers mélanges de bases pour essences avec ou sans essence d'hydro-isomérisation.

Dans ces exemples, DMC5 représente l'ensemble des diméthylpentanes, c'est-à-dire la somme des concentrations poids en 2,2 ; 2,3 ; 2,4 et 3, 3 diméthylpentanes, paraffines dibranchées en C7.

#### Exemple 1 : hydro-isomérisation d'une coupe C7-C8 de distillation directe

On considère les propriétés d'un pool essence de type supercarburant constitué d'un réformat, une essence de FCC, un alkylat et un composé oxygéné (MTBE). Le tableau 1 résume la composition en volumes du mélange, les pourcentages poids en paraffines, aromatiques totaux, benzène, oléfines, diméthylC5 (DMC5), les indices d'octane moteur et recherche. Le réformat, l'essence de FCC et l'alkylat sont les effluents d'unités existantes. La charge de l'unité reforming est un naphta de distillation directe contenant 0,18% poids de benzène.

Table 1

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	DMC5 % poids	RON	MON
réformat	50	25,1	73,0	3,2	0,8	1,3	98,7	88
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	1,2	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	3,3	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	0	117	102
mélange	100	30,0	46,9	2,0	10,3	1,3	98,8	86,3

On considère à présent, à titre de comparaison, un pool essence de type supercarburant constitué des bases essence de FCC, alkylat et MTBE inchangées, dans les mêmes proportions, avec une moindre proportion de réformat, le complément étant apporté par l'effluent d'un procédé d'hydro-isomérisation C7-C8 selon l'invention. Pour ce faire, la charge C7-C11 de l'unité reforming est séparée par distillation en une charge C7-C8 d'hydro-isomérisation et une charge C9-C11 de reformage. La composition du réformat

est estimée à partir des outils connus de l'homme du métier (modèles corrélatifs, modèles cinétiques, etc.). La composition de l'isomérait est telle qu'obtenue à l'issue de tests pilotes sur la charge C7-C8 sus-mentionnée. Le procédé d'hydro-isomérisation est tel que représentée dans la version 2, variante 2.1b selon l'invention (figure 2.1B). La section séparation est placée en amont de la section réactionnelle. Il en résulte que les composés aromatiques et naphthéniques initialement contenus dans la charge sont envoyés directement au pool essence sans isomérisation ni saturation des aromatiques.

Table 2

10

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	DMC5 % poids	RON	MON
réformat	15	15,1	83,6	0,8	0,4	0	101,7	904
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	1,2	94,8	83,4
hydro-isom. C7-C8	35	53,3	12,2	0,4	0	13,9	82,7	81,0
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	3,3	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	0	117	102
mélange	100	32,3	27,2	0,5	10,1	5,6	95,6	86,2

Avec l'introduction de l'effluent d'hydro-isomérisation de la coupe C7-C8 obtenu au moyen du procédé selon l'invention, la teneur en aromatiques totaux dans le mélange est réduite d'environ 20 % poids. La teneur en benzène diminue de 2 à 0,5%, le benzène résiduel provenant des réactions de déméthylation et déethylation des xylènes et des aromatiques A9+ (c'est-à-dire des aromatiques comprenant plus de 9 atomes de carbone) dans le reformage, ainsi que du benzène présent dans le naphta de distillation puisque la section séparation est disposée en amont de la section d'hydro-idomérisation. L'octane recherche enregistre une diminution de 3,2 points tandis que l'octane moteur reste inchangé. Ce dernier point est l'un des avantages déterminants du procédé d'hydro-isomérisation d'une coupe C7-C8 selon l'invention. La diminution sensible des composés aromatiques, en particulier du benzène dans le mélange ne s'accompagne d'aucune diminution de l'indice d'octane moteur.

La teneur en diméthylpentanes (DMC5 dans les tableaux) augmente sensiblement avec l'introduction d'essence d'hydro-isomérisation C7-C8 et passe de 1,3 à 5,6 %poids. Dans un pool essence « standard » ne contenant pas de base essence d'hydro-isomérisation C7-C8, la majeure partie des DMC5 provient de l'alkylat. Par conséquent, les pools

essence contenant le plus de DMC5 sont les pools les plus riches en alkylats. Hors, l'examen de la composition d'essences commerciales pouvant contenir jusqu'à 30% d'alkylat a montré que la teneur en DMC5 dans ces essences n'excédait jamais 1,75% poids.

5

### Exemple 2 : hydro-isomérisation d'une coupe C5-C8 de distillation directe

On considère à présent les propriétés d'un pool essence constitué des bases suivantes : un réformat, une essence de FCC, un alkylat, un composé oxygéné, une essence  
10 d'hydro-isomérisation C5-C6. Le réformat, l'essence de FCC et l'alkylat sont identiques à ceux de l'exemple 1. Le tableau 3 résume les propriétés du mélange avec les proportions en volume de chaque constituant.

Table 3

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	DMC5 % poids	RON	MON
réformat	38	25,1	73,0	3,2	0,8	1,3	98,7	88
hydro-isom. C5C6	12	84,0	0,1	0,1	0	0	83,1	81,7
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	1,2	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	3,3	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	0	117	102
mélange	100	38,1	38,2	1,6	10,2	1,2	97,4	86,2

15

A titre de comparaison, on considère à présent un pool essence constitué des bases essence de FCC, alkylat et MTBE inchangées, dans les mêmes proportions, avec une proportion moindre de réformat. La coupe C5-C8 est traitée au moyen du procédé d'hydro-isomérisation selon l'invention (variante 2.1b, figure 2.1B) qui remplace l'unité  
20 d'hydroisomérisation C5-C6 décrite ci-avant. La composition de l'isomérat est telle qu'obtenue à l'issue de tests pilotes sur la charge C5-C8 sus-mentionnée. La section séparation est placée en amont de la section réactionnelle. Il en résulte que les composés aromatiques et naphéniques initialement contenus dans la charge sont envoyés directement au pool essence sans isomérisation ni saturation des aromatiques.

25

Table 4

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	DMC5 % poids	RON	MON
réformat	11,4	18,3	80,2	0,8	0,3	0	101,8	90,1
hydro-isom.	38,6	61,7	10,5	2,3	0	12,6	85,6	84,0
C5C8								
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	1,2	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	3,3	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	0	117	102
mélange	100	43,3	23,6	1,3	10,0	5,6	94,1	87,1

- On considère à présent un mélange identique au précédent, hormis pour ce qui concerne l'hydro-isomérisation. Dans cet exemple, la coupe C5 (normal pentane, isopentane) contenue dans l'essence de distillation directe est envoyée directement au pool essence sans être isomérisée. Ceci peut être opéré, soit en montant un dépentaniseur en amont de l'hydro-isomérisation, soit en écartant les C5 lors de la distillation atmosphérique ou en prélevant les C5 en tête de splitter de naphta. Seule est isomérisée la coupe C6-C8.

Table 5

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	DMC5 % poids	RON	MON
réformat	11,4	18,3	80,20	0,8	0,3	0	101,8	90,1
coupe C5	6	100	0	0	0	0	80,9	79,5
hydro-isom.	32,6	47,9	14,3	3,2	0	14,9	83,6	82,0
C6C8								
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	1,2	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	3,3	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	0	117	102
mélange	100	41,1	24,2	1,5	10,0	5,6	93,2	86,2

- Dans les cas illustrés dans les tables 4 et 5, on constate que l'introduction d'essence d'hydro-isomérisation C5-C8 ou C6-C8 entraîne un gain significatif de MON par rapport à la composition du tableau 3 qui contient une essence issue de l'hydro-isomérisation

d'une coupe C5-C6. La quantité de benzène dans le pool essence diminue de 0,3% tandis que la concentration en aromatiques totaux est réduite de 14,6%, ce qui est considérable. L'envoi de la coupe C5 directement au pool essence sans hydro-isomérisation s'accompagne d'une perte d'octane réduite à 0,9 en RON et MON par rapport au cas où l'on réalise l'hydro-isomérisation de la totalité de la coupe C5-C7. Par conséquent, le montage en amont de l'hydro-isomérisation d'un dépentaniseur, ou le soutirage de la coupe C5 en tête de splitter de naphta, autorise une diminution sensible de la taille de la section hydro-isomérisation au prix d'une chute d'octane modeste.

Par ailleurs, on constate par rapport à la table 1, que l'introduction d'essence d'hydro-isomérisation C5-C8 ou C6-C8 s'accompagne d'un accroissement sensible de la teneur en DMC5 dans le pool supercarburant.

### Exemple 3 : hydro-isomérisation d'une coupe C5-C7 incluant un réformat léger

- 1- Hydro-isomérisation d'un réformat léger coupé à 85 °C et ajout d'une essence d'hydro-isomérisation C5-C6 (identique à celle rapportée dans le tableau 3, 18% de normales paraffines). On considère ici un procédé d'hydro-isomérisation suivant la variante 2.1b, c'est -à-dire avec séparation des composés aromatiques en amont de la section d'hydro-isomérisation. Ces composés aromatiques sont envoyés au pool essence sans être saturés.

On considère un pool essence constitué de l'essence de FCC et de l'alkylat déjà décrits dans les exemples précédents, ainsi que de réformat lourd (point initial 80°C ; point final 220°C) et de réformat léger + essence légère hydro-isomérisés au moyen du procédé selon l'invention (les composés aromatiques étant extraits en amont de la section isomérisation).

Table 6

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	Oxyg. % poids	RON	MON
réformat 80-220°C	32	12,2	82,0	0	0,3	0	101,3	90,7
hydro-isom.	6	67,6	22,6	22,0	4,6	0	91,8	85,2
Reformat léger								
hydro-isom. C5C6	12	84,0	0,1	0,1	0	0	83,1	81,7
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	0	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	0	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	100	117	102
mélange	100	38,1	38,0	1,7	10,3	10	98,0	86,7

Par comparaison avec l'essence dont la composition est décrite dans le tableau 3, et qui n'incluait pas d'isomérisation du réformat léger, la teneur en aromatiques ne varie pratiquement pas mais le RON augmente de 0,6 et le MON de 0,5.

- 5 2- Hydro-isomérisation d'un réformat léger coupé à 105°C ( la moitié du toluène du réformat passe dans cette coupe) et ajout d'une essence d'hydro-isomérisation C5-C6 (identique à celle rapportée dans le tableau 3)

Table 7

10

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	Oxyg. % poids	RON	MON
réformat 105-220°C	26	7,7	90,5	0	0,2	0	105,8	94,8
hydro-isom. Reformat Pi-105°C	12	58,5	37,4	10,1	2,0	0	94,3	86,3
hydro-isom. C5C6	12	84,0	0,1	0,1	0	0	83,1	81,7
FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	0	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	0	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	100	117	102
mélange	100	37,7	38,4	1,6	10,2	10	98,7	87,3

En comparaison de l'essence décrite dans le tableau 3, qui n'incluait pas d'isomérisation du réformat léger, la teneur en aromatiques ne varie pratiquement pas mais le RON augmente de 1,3 et le MON de 1,1. Ce gain, par rapport au tableau 6, est la

- 15 conséquence de l'isomérisation des paraffines C7 du raffinat.

3- Hydro-isomérisation d'un réformat léger coupé à 105 °C puis saturation et ajout d'une essence d'hydro-isomérisation C5-C6 (identique à celle rapportée dans le tableau 3)

Table 8

20

	% vol.	Paraf. % poids	Aromat. % poids	Benzène % poids	Oléfines % poids	Oxyg. % poids	RON	MON
réformat 105-220°C	26	7,7	90,5	0	0,2	0	105,8	94,8
hydro-isom Reformat Pi-105°C, saturation	12	58,7	0	0	2,0	0	79,6	74,9
hydro-isom. C5C6	12	84,0	0,1	0,1	0	0	83,1	81,7

FCC	30	24,7	34,6	1,2	33,1	0	94,8	83,4
alkylat	10	99,9	0	0	0,1	0	93,4	91,9
MTBE	10	0	0	0	0	100	117	102
mélange	100	37,7	33,9	0,48	10,2	10	97,5	86,9

Par rapport à l'exemple précédent, les composés aromatiques contenus dans le réformat léger sont saturés en composés naphténiques. Ce résultat peut être obtenu en ajoutant une section d'hydrogénation des aromatiques en tête de la section d'hydro-isomérisation. En comparaison du tableau 7, la teneur en aromatiques diminue de 4,5%, mais le RON diminue de 1,2 et le MON de 0,4.

Par rapport cette fois au tableau 3, c'est à dire sans hydro-isomérisation du réformat léger C5-C7, les aromatiques diminuent de 4,3% poids, puis la teneur en benzène diminue en 1,1% poids, le RON ne varie pas (+0,1) et le MON augmente de 0,7. L'hydro-isomérisation du réformat léger C5-C7 avec saturation des composés aromatiques contenus dans le réformat léger permet donc de diminuer la teneur en benzène en dessous de 0,8% poids, qui est la plus sévère des spécifications actuelles en usage dans le monde (Californie), sans perte de RON, avec un gain de MON, et une diminution de la teneur en aromatiques totaux.



## REVENDICATIONS

1. Pool essence à haut indice d'octane comportant au moins 2% de paraffines  
5      dibranchées  
        à 7 atomes de carbone.
2. Pool essence selon la revendication 1 dans lequel la teneur en paraffines  
        dibrançhées à 7 atomes de carbone est d'au moins 3%.
- 10    3. Pool essence selon la revendication 1 dans lequel la teneur en paraffines  
        dibrançhées à 7 atomes de carbone est d'au moins 4,5%.
4. Pool essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant une base  
15      issue de l'hydro-isomérisation d'une coupe comprise entre C5 et C8.
5. Pool essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant une base  
        issue de l'hydro-isomérisation d'une coupe C5-C8.
- 20    6. Pool essence selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant une base  
        issue de l'hydro-isomérisation d'une coupe C6-C8.
7. Procédé de production d'une base essence par hydro-isomérisation d'une charge  
        constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8, comprenant au moins une section  
25      hydro-isomérisation et au moins une section séparation, dans lequel la section  
        d'hydro-isomérisation comprend au moins un réacteur, la section séparation  
        comprend au moins une unité et produit au moins deux flux, un premier flux riche en  
        paraffines di et tribranchées, éventuellement en naphènes et aromatiques qui est  
        envoyé au pool essence, un second flux riche en paraffines linéaires et  
30      monobrançhées qui est recyclé à l'entrée de la section d'hydro-isomérisation.
8. Procédé de production d'une base essence par hydro-isomérisation d'une charge  
        constituée d'une coupe comprise entre C5 et C8, comprenant au moins deux sections  
        d'hydro-isomérisation et au moins une section séparation, dans lequel la section  
35      séparation produit trois flux, un premier flux riche en paraffines di et tribranchées,  
        éventuellement en naphènes et aromatiques qui est envoyé au pool essence, un

second flux riche en paraffines linéaires qui est recyclé à l'entrée de la première section d'hydro-isomérisation et un troisième flux riche en paraffines monobranchées qui est recyclé à l'entrée de la deuxième section d'hydro-isomérisation.

- 5 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la totalité de l'effluent de la première section d'hydro-isomérisation traverse la deuxième section
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la section séparation est située en aval des sections d'hydro-isomérisation, la charge est mélangée au recyclage des paraffines linéaires en provenance de la section de séparation, le mélange résultant est envoyé à la première section d'hydro-isomérisation, l'effluent sortant de la section première section d'hydro-isomérisation est mélangé au flux riche en paraffines monobranchées en provenance de la section de séparation, puis le mélange est envoyé à la deuxième section d'hydro-isomérisation, et l'effluent issu de cette dernière section est envoyé à la section séparation.
- 15 11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la section séparation est située en amont des sections d'hydro-isomérisation, la charge est mélangée au flux issu de la deuxième section d'hydro-isomérisation, puis le mélange résultant est envoyé dans la section de séparation, l'effluent riche en paraffines linéaires est envoyé à la première section d'hydro-isomérisation, on ajoute le flux riche en paraffines monobranchées en provenance de la section de séparation à l'effluent issu de la première section d'hydro-isomérisation, et l'ensemble est envoyé à la deuxième section d'hydro-isomérisation.
- 20 12. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les effluents des sections d'hydro-isomérisation sont envoyés vers au moins une section de séparation.
- 25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans lequel la section séparation est constituée d'au moins deux unités distinctes permettant d'effectuer deux types de séparation différents.
- 30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans lequel la section séparation comprend une ou plusieurs sections fonctionnant par adsorption.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans lequel la section séparation comprend une ou plusieurs unités fonctionnant par perméation.
- 5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans lequel la section séparation comprend au moins une unité fonctionnant par adsorption et au moins une unité fonctionnant par perméation.
- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 16, dans lequel au moins une fraction légère est séparée par distillation en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation.
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 16, dans lequel la charge contient la coupe C5 et au moins un déisopentaniseur et/ou au moins un dépentaniseur sont disposés en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation.
- 20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 16, dans lequel la charge contient la coupe C6 mais ne contient pas de C5, et au moins un désohexaniseur est disposé en amont ou en aval des sections d'hydro-isomérisation et/ou de séparation.
- 25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel la fraction légère, ou l'isopentane et/ou le pentane et/ou le mélange de ces deux corps, ou l'hexane, servent d'éluant ou de gaz de balayage pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation.
- 30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 19, dans lequel on utilise le butane et/ou l'isobutane comme éluant ou gaz de balayage respectivement pour les procédés de séparation par adsorption ou par perméation.
22. Procédé selon la revendication 18, dans lequel l'isopentane est envoyé au pool essence.
- 35 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 22, dans lequel la charge comprend au moins 12% molaire d'hydrocarbures ayant au moins 7 atomes de carbone.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 22, dans lequel la charge comprend au moins 15% molaire d'hydrocarbures ayant au moins 7 atomes de carbone.
- 5
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 24 dans lequel l'hydroisomérisation est effectuée à des températures comprises entre 25°C et 450°C, à une pression comprise entre 0,01 et 7 MPa, à une vitesse spatiale, mesurée en kg de charge par kg de catalyseur et par heure, comprise entre 0,5 et 2, et avec un
- 10
- rapport molaire H<sub>2</sub>/hydrocarbures compris entre 0,01 et 50.
26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 25 dans lequel la séparation est effectuée à des températures comprises entre 50°C et 450°C et à une pression comprise entre 0,01 et 7 MPa.
- 15

1/2

FIG.1A

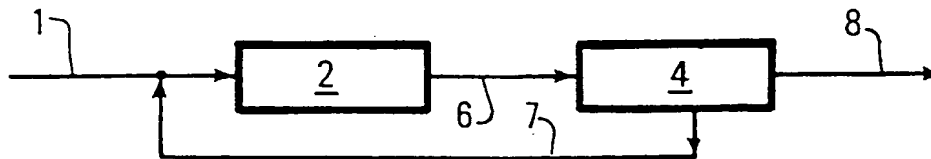


FIG.1B

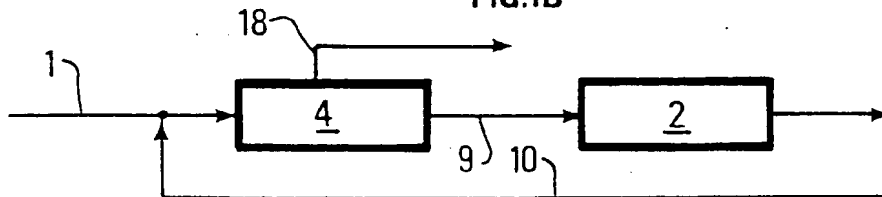


FIG.2.1A

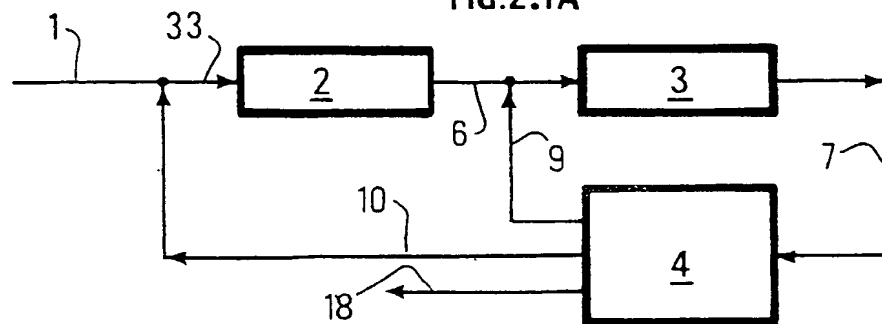
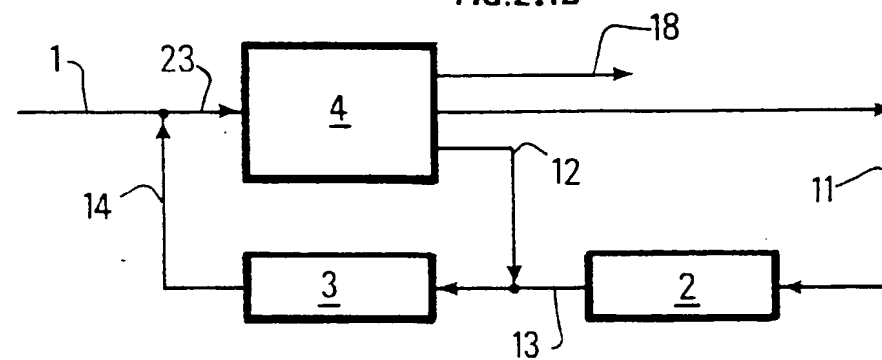


FIG.2.1B



2/2

FIG. 2.2A

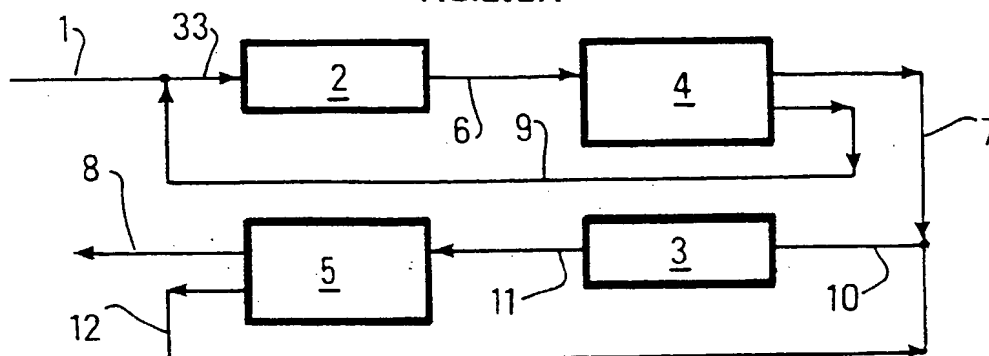


FIG. 2.2B

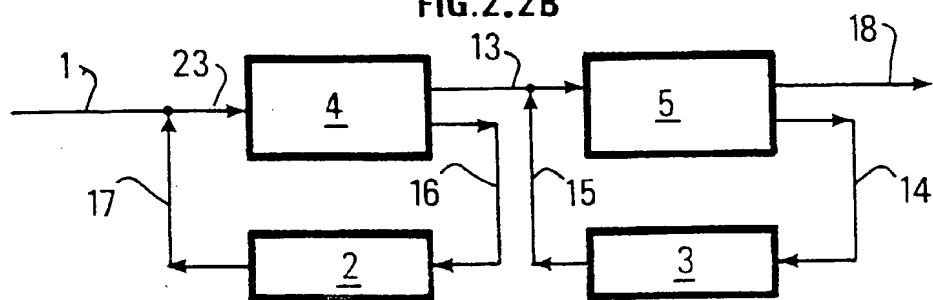


FIG. 2.2C

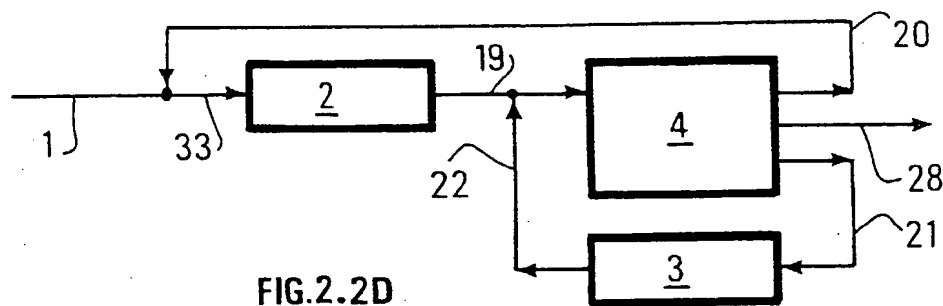
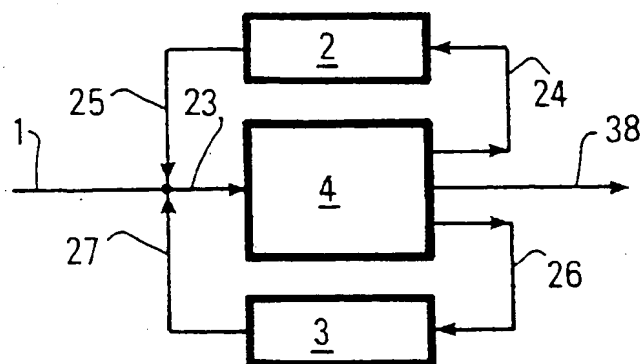


FIG. 2.2D



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 551221  
FR 9714891

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8908 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H06, AN 89-057369 XP002076295 & JP 01 009 293 A (NIPPON OIL KK) * abrégé *	1-3
X	WO 96 18705 A (SHELL INT RESEARCH ;SHELL CANADA LTD (CA); BLOMSMA ERWIN (BE); JAC) 20 juin 1996	1-9,12, 14,23-25
A	* revendications 1,8,10,12 * * page 9, ligne 24 - ligne 30 * * page 10, ligne 26 - ligne 30 * * page 11, ligne 19 - ligne 20 * * tableau 3 *	10,18
X	US 4 146 462 A (RUSTAMOV MUSA I O ET AL) 27 mars 1979	1-3
A	* revendication 1 * * exemples 1-4 *	1-6,25
A	US 4 925 459 A (ROJEY ALEXANDRE ET AL) 15 mai 1990 * revendications 1,18,22; exemple 6 *	1,15
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10G C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 septembre 1998		De Herdt, O
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		





1/2

FIG. 1A

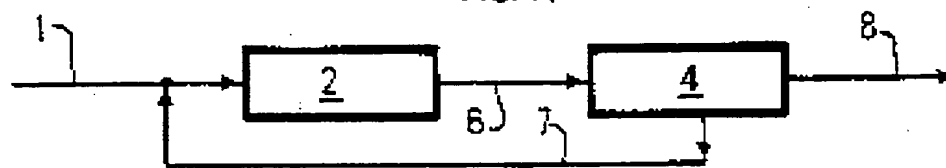


FIG. 1B

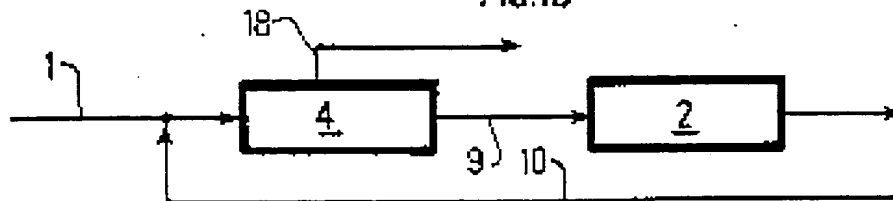


FIG. 2.1A

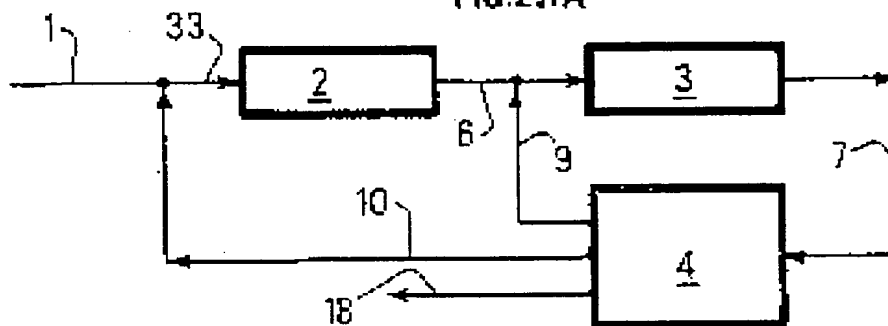
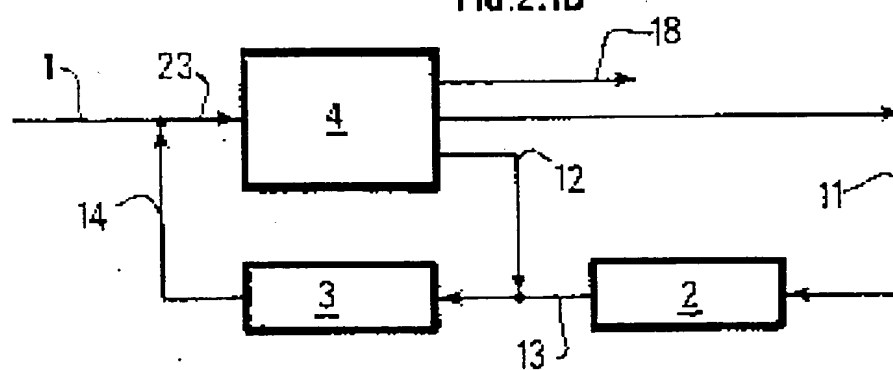


FIG. 2.1B



2/2

FIG. 2.2A

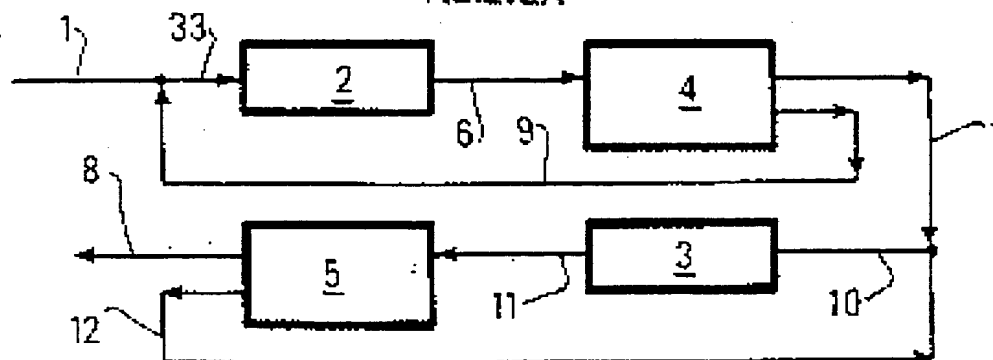


FIG. 2.2B

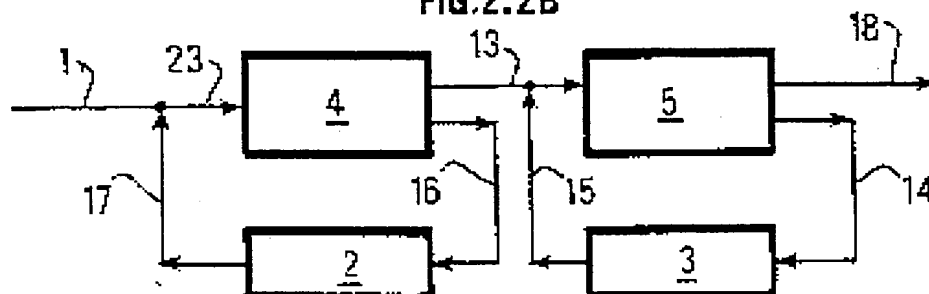


FIG. 2.2C

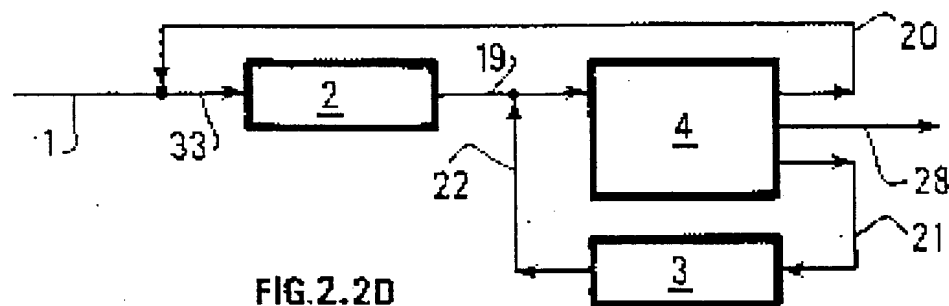


FIG. 2.2D

